# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# <sup>®</sup> Offenlegungsschrift<sup>®</sup> DE 3139438 A1

⑤ Int. Cl. <sup>3</sup>: A 61 K 7/06

> A 61 K 7/08 C 11 D 3/384



DEUTSCHES PATENTAMT

- Aktenzeichen:
- Anmeldetag:Offenlegungstag:

P 31 39 438.8 3. 10. 81 21. 4. 83

Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE



Ritter, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Giede, Karl, 4010 Hilden, DE; Höffkes, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf, DE



Verwendung kolloidaler Lösungen von Seidenfibroin in haarkosmetischen Mitteln und Haarshampoo

Kolloidale Lösungen von Seidenfibroln in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Chloriden und/oder Bromiden des Lithlums und/oder Magnesiums, bevorzugt von Lithlumbromid, werden verwendet als haarpflegender Zusatz zu haarkosmetischen Mitteln z.B. zum Nachspülen, Verformen, Bleichen, Färben, Festigen, Frisieren und Waschen des Haares. Bevorzugt ist ein Haarshampoo, welches 0,1 bis 1,0 Gew.-% kolloidal gelöster Seide neben 5–20 Gew.-% anlonischen Sulfattenseide, bevorzugt in Form der Lithiumsalze, enthält.

3139438



D 6383 Patentanmeldung

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

#### Patentansprüche

5

10

15

- 1. Verwendung kolloidaler Lösungen von Seidenfibroin in konzentrierten wässrigen Lösungen der Chloride und/oder Bromide des Lithiums und/oder Magnesiums als haarpflegende Zusätze zu haarkosmetischen Mitteln.
- 2. Verwendung kolloidaler Lösungen von Seidenfibroin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine bei Temperaturen unterhalb +60 °C hergestellte Lösung von Seidenfibroin in einer wässrigen konzentrierten Lösung von Lithiumbromid verwendet wird.
- 3. Verwendung kolloidaler Lösungen von Seidenfibroin nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen in solchen Mengen zugesetzt werden, daß die haarkosmetischen Mittel 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent an kolloidal gelöster Seide enthalten.
- 4. Haarshampoo, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent kolloidal gelöster Seide, die zur Auflösung der Seide erforderliche Menge an Chloriden und/oder Bromiden des Lithiums und/oder Magnesiums, 5 bis 20 Gewichtsprozent anionischer Sulfattenside wie Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykolethersulfate mit 2 bis 10 Glykolethergruppen im Molekül, oder Sulfonattenside wie sekundäre Alkansulfonate und α-Olefinsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekul, in Form der Ammonium, Alkanolammonium, 25 Alkali- oder Magnesiumsalze, bevorzugt in Form der Lithiumsalze, sowie gegebenenfalls nichtionische und ampholytische Tenside, Fettsäurealkanolamide und weitere übliche Shampoobestandteile enthält.



Henkelstraße 67 4000 Düsseldorf, den 29.9.1981 3139438 HENKEL KGaA ZR-FE/Patente Dr. JG/Po

. . . .

#### Patentanmeldung

D 6383

"Verwendung kolloidaler Lösungen von Seidenfibroin in haarkosmetischen Mitteln und Haarshampoo"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von kolloidalen Lösungen von Seidenfibroin in konzentrierten wäßrigen Lösungen bestimmter Elektrolyte als haarpflegende Zusätze zu haarkosmetischen Mitteln. Haarkosmetische Mittel im Sinne dieser Erfindung sind Zusammensetzungen, die zum Waschen, Nachspülen, Pflegen, Verformen, Bleichen, Färben, Festigen oder Frisieren des Haares bestimmt sind. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Haarshampoo, welches einen Zusatz an kolloidal gelöstem Seidenfibroin enthält.

Es ist bekannt, kosmetischen Präparaten, insbesondere 15 haarkosmetischen Mitteln, modifizierte Proteine zur Erhöhung der pflegenden Eigenschaften zuzusetzen. Zu diesem Zweck werden entweder wasserlösliche Proteine verwendet oder die Proteine müssen in eine wasserlösliche Form überführt werden. Die nicht wasserlöslichen 20 Proteine werden üblicherweise durch chemischen oder enzymatischen Abbau, also unter weitgehender Hydrolyse der Peptidbindungen in eine wasserlösliche Form überführt. Obwohl es zur Steigerung der haarkosmetischen Wirkung wünschenswert wäre, die Polypeptid-Struktur 25 nicht oder nur wenig abzubauen, ist zur Erzielung einer ausreichenden Wasserlöslichkeit bei Faserproteinen ein so weitgehender Abbau erforderlich, daß

3139438 HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Patentanmeldung D 6383

3

- 2 -

die kosmetische Wirksamkeit, die auf das substantive Aufziehvermögen auf Haare und Haut zurückgeführt wird, nicht mehr befriedigt.

Es ist auch bekannt, Proteine durch Umsetzung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Di- und/oder Polyaminen abzubauen und die erhaltenden Protein-Aminolysate weiter mit Epoxiden und Fettsäureestern umzusetzen. Die auf diese Weise nach der deutschen Patentschrift 21 51 740 erhaltenen Protein-Derivate zeigen gegenüber einfachen Protein-Hydrolysaten und Aminolysaten gewisse anwendungstechnische Vorzüge, befriedigen jedoch nicht das Bedürfnis nach einem möglichst naturbelassenen, also die natürliche Struktur noch aufweisenden kosmetischen Wirkstoff, der trotzdem eine hohe haarkosmetische Wirksamkeit entfaltet. Dieses Bedürfnis kann erst recht durch synthetische, zum Beispiel kationische Polymere nicht befriedigt werden.

Es bestand also die Aufgabe, die haarkosmetischen Eigenschaften, insbesondere die haarpflegenden Eigenschaften von haarkosmetischen Mitteln durch den Zusatz eines nicht oder möglichst wenig abgebauten und chemisch nicht modifizierten Faserproteins zu verbessern.

Aus Veröffentlichungen von P.P.v. Weimarn in Kolloid-Zeitschrift, Band 40 (1926), S. 120-122 und Band 41 (1926), S. 143-152 ist bekannt, daß sich wasserunlösliche Polysaccharide wie Chitin und Cellulose sowie unlösliche Polypeptide wie Fibroin und Keratin in konzentrierten Lösungen bestimmter Salze auflösen lassen. Die Auflösung erfolgt bei Wahl geeigneter Salze unter sehr

25

5

10

15

nicht zu entnehmen.

schonenden Bedingungen, bei niedriger Temperatur und bei neutralem pH-Wert. Die erhaltenen kolloidalen Lösungen zeichnen sich durch hohe Viskosität aus und ermöglichen durch Verspinnen in ein Koagulationsbad die Gewinnung von Fasern, was auf einen sehr geringen chemischen Abbau schließen läßt. Während in den zitierten Arbeiten eine mögliche Eignung solcher Lösungen zur Erzeugung regenerierter Fasern untersucht wurde, ist ein Hinweis auf eine kosmetische Brauchbarkeit

Es wurde nun gefunden, daß kolloidale Lösungen von Seidenfibroin in konzentrierten wäßrigen Lösungen der Chloride und/oder Bromide des Lithiums und/oder Magnesiums sich überraschend gut zur Verwendung als haarpflegende und avivierende Zusätze zu haarkosmetischen Mitteln eignen. Als haarkosmetische Mittel im Sinne der Erfindung sind Zubereitungen zum Waschen, Nachspülen, Pflegen, Verformen, Bleichen, Färben, Festigen und Frisieren des Haares zu verstehen. Die erfindungsgemäße Verwendung der kolloidalen Lösungen von Seidenfibroin erstreckt sich daher zum Beispiel auf den Zusatz zu Haarshampoos, Haarnachspülmitteln, Haarkuren, Haarwellmitteln, Haarbleichmitteln, Haarfärbemitteln, Haarfestigern und Frisierhilfsmitteln.

Den genannten haarkosmetischen Zusammensetzungen verleiht der Zusatz an kolloidal gelöstem Fibroin vorteilhafte Anwendungseigenschaften. Während die erfindungsgemäße Verwendung der kolloidalen Lösungen des Seidenfibroins in Haarshampoos und Haarnachspülmitteln vor allem zu einer Erhöhung von Glanz und Fülle sowie zu einer Verbesserung der Kämmbarkeit des behandelten

8d 230 / 438539 3.01.81

5

10

15

20

25



HENKEL KGaA

Haares führt, wird in Haarfestigern, in Haarfönlotionen und Haarfrisierhilfsmitteln die Elastizität und der Sitz des Haares günstig beeinflußt. In Haarwellmitteln und Haarfärbe- sowie Haarbleichmitteln wird durch die erfindungsgemäße Verwendung der kolloidalen Lösungen von Seidenfibroin darüber hinaus eine Verringerung der haarschädigenden Wirkung dieser Haarbehandlungsmittel und eine weitgehende Erhaltung von Glanz und Elastizität des Haares erreicht. Besonders ausgeprägt sind die beschriebenen kosmetischen Effekte, wenn kolloidale Lösungen von Seidenfibroin verwendet werden, die durch Lösung des Seidenfibroins bei Temperaturen unterhalb + 60°C in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Lithiumbromid erhalten werden.

Die Herstellung der kolloidalen Lösung des Seidenfibroins ausgehend von Naturseide erfordert zunächst ein Abtrennen der die Seidenfaser umhüllenden, aus dem leimartigen Protein Sericin bestehenden Schutzschicht. Dieses Entbasten der Seide ist z.B. durch Behandlung mit kochendem Wasser nach L.M. Kay und W.A. Schroeder, J. Am. Chem. Soc. 76, (1964), Seite 3546, mit kochender, wäßriger Seife nach R. Signer und R. Strässle, Helv. Chim. Acta 30, (1947), Seite 155 oder mit verdünntem, wäßrigem Alkali, wäßrigem Natriumcarbonat oder proteolytischen Enzymen durchzuführen.

Die entbastete Seide wird in konzentrierte wäßrige Lösungen von Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid oder von Mischungen dieser Salze eingetragen, die Auflösung des Seidenfibroins erfolgt bei niedrigen

5

10

15

20

25

30

D 6383

6

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

- B .

Temperaturen langsam im Verlaufe von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen. Durch Erwärmen der Salzlösung kann der Lösevorgang erheblich beschleunigt werden. Als konzentrierte Lösungen der genannten Salze werden wäßrige Lösungen verstanden, die mehr als 1/3, vorzugsweise mehr als 2/3 der bei 20° C zur Sättigung der Lösung erforderlichen Menge dieser Salze enthalten. Es ist vorteilhaft, eine möglichst hohe Konzentration des kolloidalen Seidenfibroins in der konzentrierten Salzlösung zu verwenden, damit nicht mehr Salz als zur Lösung des Seidenfibroins erforderlich, in die haarkosmetischen Mittel gelangt. Andererseits ist der erreichbaren Konzentration des Seidenfibroins in der konzentrierten Salzlösung durch Art und Konzentration des verwendeten Salzes, Lösetemperatur und Lösezeit sowie durch die sich ergebende hohe Viskosität der kolloidalen Lösung eine obere Grenze gesetzt. Besonders vorteilhaft zu verarbeiten sind Lösungen von 8 bis 12 Gewichtsprozent Seidenfibroin in wäßrigen Lösungen von 40 - 60 Gewichtsprozent Lithiumbromid.

Die kolloidalen Lösungen des Seidenfibroins lassen sich in üblicher Weise durch einfaches Einrühren in die verschiedenen haarkosmetischen Mitteln einarbeiten. Zu Ausfällungen und Unverträglichkeiten mit den Bestandteilen der Formulierungen kommt es gewöhnlich nicht. Austrübungen können bei zu hoher Dosierung und in Rezepturen mit hohem Gehalt an niederen Alkoholen auftreten. Zu Formulierungen mit anionischen Sulfat- und Sulfonat-Tensiden, wie z.B. in Baarwaschmitteln, kann durch die Mitverwendung von Lithiumsalzen dieser Aniontenside eine Erhöhung der Lagerstabilität erreicht werden.

3139438



**Fatentanmeldung** 

5

10

15

20

25

30

Ç.

(was

D 6383

7

HENKEL KGAA ZR-FE/Potento

Beverzugt ist die Verwendung der kolloidalen Lösungen des Seidenfibroins als Zusatz zu den haarkosmetischen Formulierungen in Mengen, die einer kolloidal gelösten Menge von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent Seidenfibroin entsprechen.

Als besonders vorteilhafte Ausführung der Erfindung hat sich ein Haarshampoo erwiesen. Dieses enthält erfindungsgemäß 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent kolloidal gelöster Seide, die zur Auflösung der Seide erforderliche Menge Chloriden und/oder Bromiden des Lithiums und/oder Magnesiums, 5 bis 20 Gewichtsprozent anionischer Sulfattenside wie Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykolethersulfate mit 2 bis 10 Glykolethergruppen oder Sulfonattenside wie sekundäre Alkansulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und a-Oleinsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, in Form der Ammonium-, Alkanolammonium, Alkali- oder Magnesiumsalze sowie gegebenenfalls nichtionische und ampholytische Tenside, Fettsäurealkanolamide und weitere übliche Shampoobestandteile. Beteilweise Einsonders vorteilhaft ist der zumindest satz der anionischen Sulfat- und Sulfonattenside in Form der Lithiumsalze, da sich durch diese Maßnahme größere Mengen an kolloidalen Lösungen des Seidenfibroins ohne Auftreten von Austrübungen einarbeiten lassen als bei Verwendung der Natriumsalze.

Die erfindungsgemäßen Haarshampoos können auch nichtionogene Waschrohstoffe enthalten, wie z. B. Fettalkoholpolyglykolether mit 6 bis 12 Glykolethergruppen, Alkylphenolpolyglykolether mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen
in der Alkylgruppe und 6 bis 15 Glykolethergruppen im
Molekül, Fettsäureamid-Polyglykolether mit 3 bis 6 Poly-

5

10

15

20

25

30

D 6383

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

- 7

glykolethergruppen. Die erfindungsgemäßen Haarshampoos können auch ampholytische Tenside wie z. B. Dimethylfettaminoessigsäure-Betain, Fettacylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betain, Aminoxide tertiärer Fettamine oder Fettacylamidoalkylamine, ferner Imidazolinium-Betaine oder Sulfobetaine enthalten. Zur Schaumstabilisierung und Viskositätseinstellung werden den Haarshampoos auch Fettsäurealkanolamide zugesetzt. Darüber hinaus können zahlreiche weitere Zusätze, wie Duftstoffe, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Trübungsmittel enthalten sein. Durch Zusätze von Ölkomponenten, Rückfettungsmitteln, Lösungsvermittlern, Verdickungsmitteln oder Wirkstoffen gegen Schuppen und gegen das Nachfetten der Haare ist eine weitere Spezialisierung der erfindungsgemäßen Haarshampoos möglich.

Die weiteren erfindungsgemäß durch Zusätze von kolloidalen Lösungen von Seidenfibroin zu verbessernden haarkosmetischen Mittel enthalten neben 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent der kolloidal gelösten Seide und den zur Auflösung der Seide erforderlichen Menge an Salzen

zur Verwendung als Haarnachspülmittel, z.B. als Haarkur, vorwiegend Cetyl- und Stearylalkohol und Fettsäurepartialglyceride, z.B. Glycerin-mono-di-stearat als Verdickungsmittel, quartäre Ammoniumverbindungen als Avivagewirkstoffe, Cellulosederivate, z.B. Hydroxyethylcellulose, als Filmbildner sowie Parfümöle, Lösevermittler, Farbstoffe und Wasser,

zur Verwendung als Haarwellmittel, z.B. als Dauerwellmittel vorwiegend Reduktionsmittel für das Haarkeratin, z.B. alkalische Mercaptane wie Ammonium-

64 230 / 438539 3, 01, 8



D 6383

9

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

thioglykolat oder Alkalisulfit, Komplexbildner wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure, Emulgatoren wie z. B. Fettalkoholpolyglykolether oder Fettalkoholsulfat sowie Parfümöle, Farbstoffe und Wasser,

zur Verwendung als Haarfärbemittel, z. B. als Haarfärbecreme, eine verdickende Emulsionsbasis, bestehend z. B. aus Fettalkonolen und Fettalkoholsulfaten oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten, bevorzugt als Lithiumsalze, einen oder mehrere Oxidationshaarfarbstoffe vom Entwickler-Typ, einen oder mehrere Oxidationshaarfarbstoffe vom Kuppler-Typ, ein Reduktionsmittel zur Stabilisierung, z. B. Natriumsulfit oder Thioglykolat sowie Ammoniak und Wasser.

Die nachfolgenden Beispeile sollen den Gegenstand der

Erfindung näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

10



-8-

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

#### Beispiele

5

10

15

20

25

- 1. Entbastung von Naturseide.
- 1.1 Unbehandelte Konkons werden mit einer Schere aufgeschnitten und die Puppen entfernt. In eine Lösung von 375 g Marseiller Seife und 7125 g Wasser von 60 °C werden 300 g der zerschnittenen, von den Puppen befreiten Konkons gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und 5 Stunden gekocht. Dann wird die wässrige Seifenlösung dekantiert und die Seide viermal mit heißem Wasser nachgewaschen. Danach wird die Seide durch Schleudern vom Wasser befreit und getrocknet.
- 1.2 Unbehandelte Konkons werden in einer Mühle zerschnitten und die Puppen soweit wie möglich entfernt. In eine Lösung von 210 g Marseiller Seife in 18 kg Wasser von 60 °C werden 625 g der zerschnittenen, von den Puppen befreiten Konkons gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und 5 Stunden gekocht. Dann wird die Seifenlösung abgetrennt und die entbastete Seide mit heißem Wasser viermal gewaschen. Danach wird die gewaschene Seide trockengeschleudert.
- Herstellung der kolloidalen Lösung von Seidenfibroin.
- 2.1 In eine Lösung von 870 g Lithiumbromid in 840 g Wasser werden 190 g der nach Beispiel 1.1 entbasteten Seide gegeben. Nach
  - 48 Stunden hat sich die Seide bei Raumtemperatur von 25 °C vollständig gelöst. Die klare, schwach bräunliche Lösung hat eine Viskosität von 5 Pa.s bei 25 °C und enthält 10 Gewichtsprozent kolloidal gelöstes Seidenfibroin.
- 2.2 In eine Lösung von 460 g Lithiumbromid in 440 g Wasser werden 100 g der nach Beispiel 1.2 entbaste-



5

10

D 6383

77 40 - HENKEL KGaA

ten Seide gegeben. Nach 48 Stunden ist die Seide fast völlig gelöst. Von Spuren ungelösten Materials wird abfiltriert. Die klare, schwach bräunliche Lösung hat eine Viskosität von 7,6 Pa.s bei 25 °C und enthält 10 Gewichtsprozent kolloidal gelöstes Seidenfibroin.

3. Herstellung von haarkosmetischen Mitteln. Nachfolgend werden einige Rezepturen von haarkosmetischen Mitteln mit einem Gehalt an kolloidal gelöstem Seidenfibroin aufgeführt:

D 6383

- 17 -12 HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Bestandteile	A	В	ပ	Ω	<b>B</b>	ſϤ
FettalkoholC <sub>12-14</sub> -polyglykolethersulfat, Na-Salz (2 EO)	5	-	Į.	5	ı	ı
FettalkoholC <sub>12-18</sub> -polyglykolethersulfat, Mg-Salz (6 EO) -	i	S	ı	1	Ŋ	1
FettalkoholC <sub>12-14</sub> -polyglykolethersulfat, NH <sub>A</sub> -Salz(2 EO) -	1	1	2	i	1	2
FettalkoholC <sub>12/14</sub> -sulfat, Li-Salz	9	10 10 10 10	10	10		10
Kokosiettsaurediethanolamid Fettalkoholo	·	,	·	·	c	,
FettsäureC <sub>10-18</sub> amidopropyldimethylamino-	1			1	1	1
essigsäure-Betain	ო	ო	က	1	1	ı
FettsäureC <sub>10-18</sub> -amidopropyldimethyl-						
aminoxid	1	1	1	ന	m	က
Wässrige Lösung von 10 Gew% Seiden-						
fibroin nach 2.1	5	ເດ	ນ	Ŋ	5	ທ
Wasser, Farbstoff, Parfüm	75	75 75 75 75 75	75	75	75	75

Die erhaltenen Shampooformulierungen sind klare, stabile flüssig-viskose Lösungen.

S

Haarshampoos

3.1



13

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

#### 3.2 Haarkur

5

10

15

Fettalkohol C <sub>16-18</sub> Glycerin-mono-distearat Cetyltrimethylammoniumchlorid Polyoxypropylen-methyl-diethyl- ammoniumchlorid Hydroxyethylcellulose Wässrige Lösung von 10 Gew% Seidenfibroin nach 2.1 Wasser, Farbstoff, Parfüm	2 2 0,5 0,3 0,5 2,1 92,6

Das erhaltene Produkt ist eine stabile, flüssige Emulsion.

#### 3.3 Dauerwellmittel

H
7,5
8,0
0,5
3,0
2,0
79,0

Schwach opake, dünnflüssige Lösung

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

#### 3.4 Haarfärbemittel

	I
Fettalkohol C <sub>12-18</sub>	8
Fettalkohol C <sub>12-14</sub> -Sulfat, Li-Salz	12
2.4.5.6-Tetraaminopyrimidin-sulfat-	
Monohydrat	0,3
2-Methylresorcin	0,079
2.7-Dihydroxynaphthalin	0,075
m-Aminophenol	0,01
Resorcin	0,05
p-Toluylendiamin-sulfat	0,10
p-Aminophenolhydrochlorid	0,15
Ethylendiaminotetraessigsäure	0,2
Thioglykolsäure	0,2
Ammoniak-Lösung, 25 gew%ig	6,0
Wässrige Lösung von 10 Gew% Seidenfibroin	
nach 2.1	4,0
Wasser	68,83

Haarfärbecreme, geeignet für Tubenabfüllung, zur Erzeugung einer goldblonden Haarfärbung.